

(15)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-246377  
(P2001-246377A)

(43)公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 2 F 1/42		C 0 2 F 1/42	B 4 D 0 2 5
B 0 1 J 47/14		B 0 1 J 47/14	
G 2 1 C 19/307		G 2 1 D 1/02	T
G 2 1 D 1/02		G 2 1 F 9/12	5 1 2 C
G 2 1 F 9/12	5 1 2	G 2 1 C 19/30	C
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			

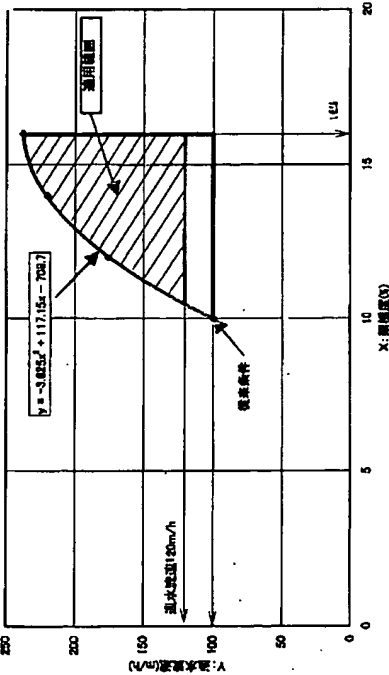
(21)出願番号	特願2000-60075(P2000-60075)	(71)出願人	000004400 オルガノ株式会社 東京都江東区新砂1丁目2番8号
(22)出願日	平成12年3月6日(2000.3.6)	(72)発明者	大橋 伸一 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
		(72)発明者	伊藤 智章 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内
		(74)代理人	100091384 弁理士 伴 俊光 Fターム(参考) 4D025 AA07 AB09 AB18 BA09 BA11 BA14 BA16 BB04 CA06 CA10

(54)【発明の名称】 復水脱塩装置の運転方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】ゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用し、強塩基性アニオン交換樹脂との混床状態で復水脱塩装置に使用する。この際に、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度(X)と通水流速(Y)を、これらの値が特定の関係式を満たすように一定値とする。あるいは、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力(H型)(X)と通水流速(Y)を、これらの値が特定の関係式を満たすように一定値とする。上記復水脱塩装置は加圧水型(PWR型)原子力発電所、火力発電所に適用される。

【効果】高通水流速領域でも従来の貫流量が確保され、通水流速を高めることにより設備の小型化、低コスト化を図ることができる。また、樹脂層の圧損も十分に低く抑えることができる。



(2) 001-246377 (P2001-246377A)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用し、強塩基性アニオン交換樹脂との混床形態で復水脱塩装置において使用するに際し、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度を10%を超え16%以下の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120m/hを超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -3.625X^2 + 117.15X - 708.7$ の関係を満足する範囲で使用することを特徴とする、復水脱塩装置の運転方法。

【請求項2】 ゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用し、強塩基性アニオン交換樹脂との混床形態で復水脱塩装置において使用するに際し、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力(H型)を50%未満38%以上の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120m/hを超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力(H型)をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -1.0472X^2 + 80.526X - 1309.2$ の関係を満足する範囲で使用することを特徴とする、復水脱塩装置の運転方法。

【請求項3】 加圧水型(PWR型)原子力発電所、火力発電所に適用される、請求項1または2の復水脱塩装置の運転方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として加圧水型(PWR型)原子力発電所や火力発電所の復水処理系に設けられる復水脱塩装置の運転方法に関する。

【0002】

【従来の技術】原子力発電所や火力発電所においては、蒸気発生器からの復水を浄化処理するために復水脱塩装置が設けられる。この復水脱塩装置は復水中の鉄クラッドやイオン不純物を除去する目的で復水系統に設置される。復水脱塩装置には、イオン交換樹脂が充填された脱塩塔が通常4～8基設置され、イオン交換樹脂は、通常、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床形態で使用される。

【0003】これまで、発電所の復水脱塩装置は、通水流速(流量÷通水塔(脱塩塔や再生塔)断面積)が約80から120m/hの流速で運転されており、イオン交換樹脂の層高は有効樹脂層高で概略800～1200mmとなっている。通水流速と樹脂層高は、これまで貫流量、処理水質の関係で規定されていた。すなわち、脱塩塔入口のイオン負荷に対し、一定値以上の採水日数と処理水質を維持できるように設定されている。

【0004】通水流速を大きくすることにより、通水塔の削減が可能となり、設置スペースや初期投資額低減の点で有利となるが、通水流速の増大に伴い貫流量が低減するため樹脂層高(樹脂量)を高める必要が生じ、こ

れにより脱塩塔や再生塔の容量、寸法が大きくなってしまふ。また通水時の圧損も増大する。

【0005】一方、クラッド除去性能を高め、混床からの有機物等の溶出を小さく抑えるために、ゲル型カチオン交換樹脂の使用が検討されている。たとえば特開平8-224579号公報には、架橋度が2.5～10%であるゲル型カチオン交換樹脂の使用が記載されている。復水脱塩装置にゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用する場合、その架橋度はたとえば8%～10%の範囲のものが使用されていた。例としてロームアンドハース社のアンバーライトIR120B(架橋度8%)、ダウケミカル社のモノスフィア650C(架橋度10%)が挙げられる。

【0006】ゲル型強酸性カチオン交換樹脂において、イオン交換樹脂の総交換容量は、架橋度が大きくなるにつれ増大することは一般に知られているが、架橋度と通水流速の関係(貫流量の関係)は知られてない。

【0007】また、ゲル型カチオン交換樹脂の水分保有能力の検討も行われており(たとえば特開平9-184899号公報)、架橋度と水分保有能力の関係も知られているが(たとえば特開平8-224579号公報)、この水分保有能力の通水流速、貫流量との関係は知られていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のような現状の技術レベルに鑑み、このたび、それらを調査した結果、カチオン交換樹脂量(層高)を変えずに、従来の貫流量(たとえば、架橋度10%のゲル型樹脂で通水流速100m/hで通水したときの貫流量)が保持できるゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度および水分保有能力と通水流速との関係が判明し、かかる知見に基づき本発明を完成したものである。

【0009】すなわち、本発明の課題は、通水流速を増加した場合にも、樹脂量を増加することなく目標とする貫流量を確保でき、脱塩塔や再生塔の容量、寸法を大きくする必要がなく、また、樹脂層高を高くする必要がないため、樹脂層の圧損の上昇も小さく抑えることのできる、通水塔数や設備投資の面で有利な復水脱塩装置の運転方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係る復水脱塩装置の運転方法は、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用し、強塩基性アニオン交換樹脂との混床形態で復水脱塩装置において使用するに際し、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度を10%を超え16%以下の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120m/hを超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -3.625X^2 + 117.15X - 708.7$ の関係を満足する範囲で使用することを特徴と

(3) 001-246377 (P2001-246377A)

する方法からなる（第1の方法）。

【0011】また、本発明に係る復水脱塩装置の運転方法は、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用し、強塩基性アニオン交換樹脂との混床形態で復水脱塩装置において使用するに際し、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力（H型）を50%未満38%以上の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120m/hを超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力（H型）をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -1.0472X^2 + 80.526X - 1309.2$ の関係式を満足する範囲で使用することを特徴とする方法からなる（第2の方法）。

【0012】このような本発明に係る方法は、主としてPWR型原子力発電所や火力発電所における復水処理に適用される。第1の方法は、とくにゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度と通水流速との関係を最適な範囲とすることにより、通水流速の増加を可能にしたものであり、第2の方法は、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力と通水流速との関係を最適な範囲とすることにより、通水流速の増加を可能にしたものである。

【0013】上記のような本発明に係る復水脱塩装置の運転方法においては、通水流速を120m/hを超える高流速とした場合にも、樹脂量を増加せずに所望の貫流量を確保できるので、脱塩塔や再生塔の容量、寸法を大きくする必要がなくなる。また、樹脂層高を高くする必要がないため、高通水流速の場合にも樹脂層の圧損の上昇を、問題のない程度に小さく抑えることができる。したがって、通水流速を高めることにより通水塔の削減が可能になり、復水脱塩装置の小型化、設置スペースや初期投資額の低減が可能になる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに、図面を参照しながら説明する。本発明においては、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂との混合状態のイオン交換樹脂を使用する。つまり、両樹脂の混床形態で使用する。

【0015】本発明におけるゲル型強酸性カチオン交換樹脂としては、たとえば次のようなものを使用できる。このゲル型強酸性カチオン交換樹脂は、たとえばスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルスチレン、クロルスチレン等の芳香族モノビニルモノマーとジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族ポリビニルモノマーとを共重合し、これに陽イオン交換基を導入することにより製造できる。ポリビニルモノマーとして芳香族ポリビニルモノマーとエステル系ポリビニルモノマーを併用することができ、かかる共重合体から誘導されるゲル型カチオン交換樹脂がより好ましい。エステル系ポリビニルモノマーとしては、たとえばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレ-

ト、トリメチロールプロパントリメタクリレート等や、これらに相当するアクリレートを単独あるいは混合して使用することができる。

【0016】本発明における架橋度とは、上記のポリビニルモノマーによる架橋の度合いを言い、通常のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を母体とするカチオン交換樹脂の場合は、ジビニルベンゼンの全ビニルモノマー（スチレンモノマー）に対する質量比（%）をいう。ただし、前述の芳香族ポリビニルモノマーとエステル系ポリビニルモノマーを併用した樹脂の場合には、架橋の程度を上記の架橋度の定義で規定することはできない。その場合には、水分保有能力に基づいて、好適なゲル型カチオン交換樹脂を選択・決定することができる。本発明においては、架橋度が10%を超え16%以下の範囲のゲル型強酸性カチオン交換樹脂を使用する。

【0017】上記において、水分保有能力とは、樹脂の細孔中の水分を飽和平衡状態に調節して測定した場合の水分をいい、本明細書においては、イオン型がH型（水素イオン型）のゲル型強酸性カチオン交換樹脂に対して以下の方法によって測定された値をいう。

（a）水分が平衡状態にあるH型の試料樹脂を調製する。

（b）あらかじめ恒量にしてある平型はかり瓶2個にそれぞれ（a）で調製した試料樹脂約5gを1mgまではかりとる。

（c）これを $110 \pm 5^\circ\text{C}$ にあらかじめ調節してある乾燥容器に入れ、24時間乾燥する。

（d）デシケーター中で約30分放冷する。

（e）次いで、はかり瓶のふたをしてその質量をはかり、はかり瓶の前後すなわち水分が平衡状態にある樹脂の重さと、乾燥後の樹脂の重さの差（A g）を求め、次式によって水分保有能力（%）を算出する。

$$M1 = A / W \times 100$$

ここでM1：水分保有能力（%）

W：水分が平衡状態にある樹脂（g）

なお、上記水分が平衡状態にある樹脂と乾燥後の樹脂の秤量は、同じ樹脂について2個づつ同時に行い、2個の結果が0.5%以上変動する場合には、試験を繰り返し0.5%以内で一致したときは、2個の平均値を試験結果として示す。

【0018】イオン交換樹脂において架橋度と水分保有能力とは密接な関係にあり、一般には架橋度が小さくなると水分保有能力が大きくなる。したがって、本発明で使用するゲル型強酸性カチオン交換樹脂を水分保有能力によって規定することもできる。すなわち、本発明は水分保有能力（H型）が50%未満38%以上であるゲル型強酸性カチオン交換樹脂と、強塩基性アニオン交換樹脂、たとえばマクロポラス型アニオン交換樹脂の混床を使用する。

【0019】本発明における強塩基性アニオン交換樹脂

!(4) 001-246377 (P2001-246377A)

としては、ゲル型、マクロポーラス型のいずれでも使用できるが、特にマクロポーラス型アニオン交換樹脂が好適である。このマクロポーラス型アニオン交換樹脂は、巨大網目状イオン交換樹脂とも称され、MR型 (macro reticular) およびMP型 (macro porous) の両者を含むものである。通常のゲル型イオン交換樹脂の内部構造は分子の架橋度によって決まる網目の構造 (ミクロ多孔性) を持つが、MR型イオン交換樹脂はこれとは区別される物理的細孔 (マクロ多孔性) とミクロ多孔性を併せて有する。これはスチレン-ジビニルベンゼンを共重合させ、イオン交換基を導入する際の重合方法を変えることによって製造することができる。マクロポーラス型イオン交換樹脂は、イオン交換容量はやや小さいが有機物の除去に優れた性能を有する。また、物理的強度が大きく高度に精製可能で、化学的にも安定である。直径が100から1000  $\mu\text{m}$  の公知並びに市販のマクロポーラス型イオン交換樹脂を使用でき、強塩基性樹脂および弱塩基性樹脂のどちらも使用できる。本発明において好適に使用される市販のマクロポーラス型イオン交換樹脂としては、たとえば、ロームアンドハース社製アンバーライト (IRA-900, IRA-904, IRA-938, IRA-911, IRA-93)、三菱化学社製ダイヤイオン (PK308, PA316, PA416, WA30) 等がある。

【0020】本発明において、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の比率は、ゲル型カチオン交換樹脂：アニオン交換樹脂＝1：2～3：1 (体積比) の範囲が好ましい。また、ゲル型カチオン交換樹脂は通常H型で、アニオン交換樹脂はOH型で使用される。

【0021】本発明においては、上記のようなゲル型強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とが混床形態で使用され、その際の、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度、通水流速が特定の関係を満たす範囲とされる (第1の方法) か、あるいはゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力、通水流速が特定の関係を満たす範囲とされる (第2の方法)。

【0022】すなわち、本発明に係る第1の方法は、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度を10%を超え16%以下の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120  $\text{m/h}$  を超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -3.625X^2 + 117.15X - 708.7$  の関係を満足する範囲で使用することを特徴とする方法である。また、本発明に係る第2の方法は、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力 (H型) を50%未満38%以上の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120  $\text{m/h}$  を超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力 (H型) をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -1.0472X^2 + 80.526X - 1309.2$  の関係を満足する範囲で使

用することを特徴とする方法である。

【0023】第1の方法および第2の方法における上記本発明に係る最適な使用範囲は、次のような試験によって求めた。

【0024】(試験方法) 内径25  $\text{mm}$  のアクリル性カラムにゲル型強酸性カチオン交換樹脂 (C) と強塩基性アニオン交換樹脂 (A) の体積比率が2/1 (C/A＝2/1) で樹脂層高が1200  $\text{mm}$  となるように樹脂を混合充填し、各流速に設定して通水する。カチオン交換樹脂は393  $\text{cm}^3$ 、アニオン交換樹脂は196  $\text{cm}^3$  の容量とした。樹脂は再生型 (カチオン交換樹脂：H型、アニオン交換樹脂：OH型) を使用した。入口水質は代表的なPWR水質 (加圧水型原子力発電所水質) とし、貫流量は、処理水の電気伝導度が水質保証値0.1  $\mu\text{S/cm}$  に至る点を終点として求めた。アニオン交換樹脂には多孔質型の強塩基性アニオン交換樹脂であるロームアンドハース社製のIRA900を使用した。入口水質を以下に示す。

アンモニウムイオン : 540  $\mu\text{g/L}$

ヒドラジン : 250  $\mu\text{g/L}$

NaCl : 117  $\mu\text{g/L}$

【0025】図1に、各架橋度 (10%、12%、14%、16%) のゲル型強酸性カチオン交換樹脂における、通水流速と貫流量との関係を示す。貫流量は、架橋度が10%、通水流速が100  $\text{m/h}$  の場合を100として、相対比で表した。

【0026】図1の結果から、通水流速が120  $\text{m/h}$  を超える領域について、かつ、架橋度が10%を超え16%以下の領域について、従来の貫流量以上を確保するための領域を求めると、図2示すようになる。この図2に示した斜線領域が、本発明に係る第1の方法で規定した領域、つまり、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度を10%を超え16%以下の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120  $\text{m/h}$  を超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -3.625X^2 + 117.15X - 708.7$  の関係を満足する範囲を示しており、本発明に係る第1の方法ではこの範囲内で運転する。

【0027】一方、本発明に係る第2の方法においては、架橋度の代わりに水分保有能力で規定されている。ゲル型カチオン交換樹脂の架橋度と水分保有能力は相関関係にあることが知られている。第2の方法における範囲を求めるために今回の試験に使用したゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度と水分保有能力の関係を表1に示す。

【0028】

【表1】

(5) 001-246377 (P2001-246377A)

架橋度 (%)	水分保有能力 (H型) (%)
10	50
12	46
14	43
16	38

【0029】図3に、各水分保有能力(H型)(38%、43%、46%、50%)の各ゲル型強酸性カチオン交換樹脂における、通水流速と貫流量との関係を示す。貫流量は、水分保有能力が50%、通水流速が100m/hの場合を100として、相対比で表した。

【0030】図3の結果から、通水流速が120m/hを超える領域について、かつ、水分保有能力が50%未満38%以上の領域について、従来の貫流量以上を確保するための領域を求めると、図4に示すようになる。この図4に示した斜線領域が、本発明に係る第2の方法で規定した領域、つまり、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力を50%未満38%以上の範囲とするとともに、復水脱塩装置に120m/hを超える通水流速で通水し、かつ、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の水分保有能力(H型)をX、通水流速をYとしたとき、 $Y \leq -1.0472X^2 + 80.526X - 1309.2$ の関係を満足する範囲を示しており、本発明に係る第2の方法ではこの範囲内で運転する。

【0031】本発明においては、図2あるいは図4に示した適用範囲内での運転とすることにより、120m/h

hを超える高通水流速の運転でありながら、従来と同等以上の貫流量の確保が可能になる。通水流速を高めることにより、脱塩塔の塔数削減が可能になり、復水脱塩装置全体の小型化、設置スペースや初期投資額の低減が可能になる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る復水脱塩装置の運転方法によれば、ゲル型強酸性カチオン交換樹脂の架橋度または水分保有能力と、通水流速とを、特定の範囲や関係を満足するように運転することにより、120m/hを超える高通水流速領域においても従来と同等以上の貫流量を確保できるようになり、通水流速を高めることによって、設備の小型化、低コスト化をはかることができる。また、基本的に樹脂層高を高める必要がないので、樹脂層の圧損も十分に低く抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

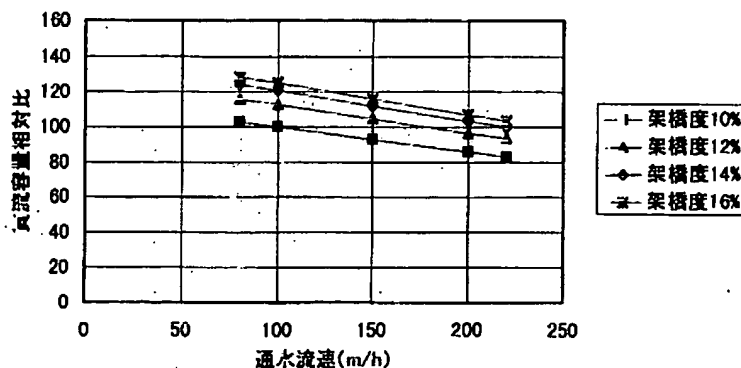
【図1】本発明で規定した範囲を求めるための試験における架橋度、通水流速、貫流量相対比の関係を表す特性図である。

【図2】本発明で規定した範囲を表す架橋度と通水流速との関係図である。

【図3】本発明で規定した範囲を求めるための試験における水分保有能力、通水流速、貫流量相対比の関係を表す特性図である。

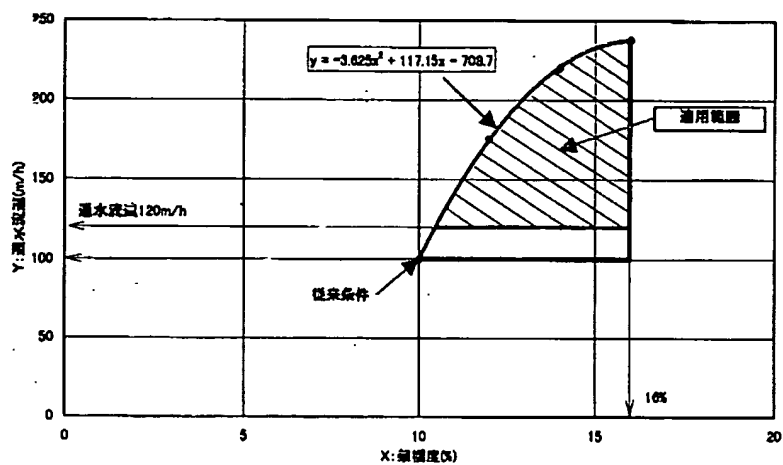
【図4】本発明で規定した範囲を表す水分保有能力と通水流速との関係図である。

【図1】

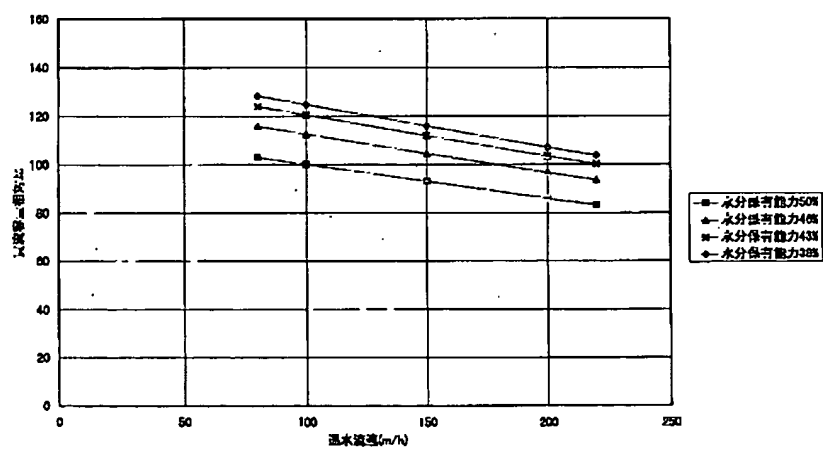


(6) 001-246377 (P2001-246377A)

【図2】



【図3】



(7) 001-246377 (P2001-246377A)

【図4】

